

ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД ФОСФАТАМИ ТА ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ

Леся Василенко¹, Юлія Березницька², Марина Кравченко³,
Олександр Шевченко⁴, Тетяна Цьома⁵

Київський національний університет будівництва і архітектури
31, пр. Повітрофлотський, м. Київ, Україна, 03037

¹ канд. техн. наук, lesya.kiev@ukr.net, orcid.org/0000-0003-4201-5481

² канд. техн. наук, juli_mmm@ukr.net, orcid.org/0000-0001-7953-3974

³ канд. техн. наук, marina-diek@ukr.net, orcid.org/0000-0003-0428-6440

⁴ sanya1mazda.mazerati@gmail.com, orcid.org/000-0003-2212-5886

⁵ cooling200213@gmail.com, orcid.org/0000-0002-7603-8158

DOI: 10.32347/2524-0021.2022.38.4-17

Анотація. Обґрунтовано, що сучасний екологічний стан поверхневих вод України характеризується, як дуже брудний. Результати досліджень свідчать про те, що у поверхневі джерела надходять недостатньо очищені стічні води. До основних забруднювачів відносяться фосфати, як складова миючих засобів, змив фосфатних добрив і пестицидів з сільськогосподарських товариств та стоки промислових підприємств, які містять в своєму складі важкі метали. Здійснено аналіз сучасних даних щодо джерел та інтенсивності надходження, вмісту, перетворення і впливу фосфатів та важких металів на водні організми та поверхневі водні об'єкти. Підкреслено, що надлишок сполук фосфору призводить до розвитку евтрофікації у водоймах. Показано, що важкі метали відносяться до групи найбільш небезпечних токсичних речовин, що потрапляють у водні екосистеми, головним чином в результаті техногенної дії. За токсичністю вони займають друге місце після пестицидів. На відміну від органічного забруднення важкі метали, є елементами, що не піддаються деструкції у водній екосистемі, а лише розподіляються між її компонентами. Наведена схема інтенсивності забруднення окремих складових біосфери. Розглянуто сучасні методи обробки води як від фосфатів, так і від іонів важких металів, які мають свої переваги і недоліки. Наведено схему зниження рівня забруднення поверхневих вод фосфатами та важкими металами.

Ключові слова: поверхневі води; фосфати; важкі метали; стічні води; очистка; методи очистки.

ВСТУП

Вода – одна з основних складових існування людини, найбільш необхідний компонент для всіх форм життя. Одним із важливих чинників нормальної життєдіяльності людини є її забезпеченість чистою та фізіологічно повноцінною питною водою. За даними ВООЗ, щороку близько 25 % населення світу піддається ризику захворювань у результаті споживання неякісної води. Тривале використання води, яка має відхилення від нормативних вимог, веде до постійного зростання захворюваності населення.

Впевнено можна стверджувати, що практично всі елементи і речовини, які утворюються внаслідок антропогенної діяльності людини, так чи інакше потрапляють до гідросфери.

Забруднення гідросфери – це надходження забруднюючих речовин у кількостях і концентраціях, що здатні порушити нормальні умови середовища великих водних об'єктів: океанів, морів, озер, річок, водосховищ, інших штучних водойм, а також ґрунтово-поверхневих і підземних вод.

Велику роль у забрудненні водних об'єктів, зокрема поверхневих, належить сільському господарству. Для одержання високих врожаїв у ґрунт вносять дедалі більше мінеральних та органічних добрив, а для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських культур – використовують різні отрутохімікати., внаслідок чого хімічні сполуки значною мірою розчиняються у воді, потрапляючи у водойми.

Велику кількість води витрачає на свої потреби промисловість. Внаслідок діяльності будь-якого виробництва утворюються свої стічні води з певним вмістом шкідливих домішок. Раніше ці стоки розводили прісною водою, доводячи вміст шкідливих речовин до гранично-допустимої концентрації, й лише після цього виливали у водойми. Однак із розвитком промисловості кількість стічних вод різко збільшилася, прісної води для розведення не вистачає, і при зливанні стічних вод концентрація шкідливих домішок перевищує гранично-допустиму, що призводить до загибелі в водоймах живих організмів та підвищення рівня забрудненості самого водного об'єкту.

Основні принципи сучасної водно-екологічної політики, встановлені Законом України «Про загальнодержавну програму розвитку водного господарства» [1], який визначає головні напрямки цієї політики: раціональне та екологічно безпечне використання водних ресурсів; підвищення технологічного рівня водокористування; розробка та впровадження нових інноваційних технологій, які передбачають запобігання забрудненню поверхневих вод та утилізацію шляхів від очищення стічних вод.

Незважаючи на вимоги цього та інших законів України, щорічно в басейни рік скидається близько 9,6 млрд м³ недостатньо очищених стічних вод, у тому числі 2,9 – 4,0 млрд м³ забруднених [2, 3].

Біля 40% населення України споживає воду, яка не відповідає вимогам діючих стандартів [4]. Щорічно у водойми Укра-

їни скидається близько 4 млрд м³ забруднених стічних вод, рівень очищення яких на сьогодні надзвичайно низький.

Одними з найнебезпечніших категорій є стічні води, які містять фосфати та важкі метали. Наслідки забруднення водного середовища такими стічними водами можуть бути різноманітними, як для навколишнього середовища, так і для здоров'я людини.

МЕТА ТА ЗАДАЧІ РОБОТИ

Метою роботи є проведення сучасного аналізу джерел, інтенсивності надходження, вмісту, перетворення, особливостей розподілу та впливу таких пріоритетних забруднювачів поверхневих вод, як фосфати та важкі метали з ціллю покращення методів та заходів зниження рівня такого забруднення.

Для поставленої мети вирішувались **наступні задачі**:

- проведення аналізу сучасного екологічного стану поверхневих вод України;
- обґрунтування основних характеристик фосфатів та важких металів – як пріоритетних забруднювачів поверхневих вод;
- здійснення аналізу сучасних даних щодо джерел та інтенсивності надходження фосфатів та важких металів у водойми;
- вивчення даних щодо залежності надлишку сполук фосфору з розвитком евтрофікації у водоймах;
- розгляд сучасних методів видалення з води фосфатів та іонів важких металів, з підкресленням переваг та недоліків;
- розробка схеми зниження рівня забруднення поверхневих вод фосфатами та важкими металами.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Фосфор знаходиться у природних і стічних водах переважно у формі фосфат-іонів, які класифікують на ортофосфати, конденсовані фосфати (піро-, мета- та інші поліфосфати), а також органічно зв'язані фосфати. Вони зустрічаються в

розчинах, частково, або в детритах, або у складі водних організмів.

Фосфор відіграє важливу роль для росту організмів і слугує поживним ресурсом, що визначає первинну продуктивність водойми. Забрудненню поверхневих вод фосфором сприяє надходження побутових стічних вод, що містять фосфати як компоненти синтетичних миючих засобів, фотореагентів та пом'якшувачів води. Важливим чинником також є змив фосфорних добрив та пестицидів із сільськогосподарських угідь, стоки тваринницьких ферм і промислових підприємств, що сприяє росту фотосинтезуючих водних мікро- та макроорганізмів у небажаних кількостях.

Фосфати також зустрічаються на дні водойм або в біологічних болотах, в обох випадках як осажені неорганічні форми, так і включені в органічні сполуки [5]. Слід відмітити подвійну роль сполук фосфору. З одного боку, вони відіграють визначальну роль в процесі фотосинтезу і є матеріалом, що необхідний для побудови клітин фітопланктону, з іншого – надлишок сполук фосфору призводить до розвитку евтрофікації у водоймах [6].

Евтрофікація – це складний процес, який відбувається у прісних чи морських водоймах, викликає бурхливий розвиток певних видів мікробіоти і порушує рівновагу водних екосистем, що призводить до зміни і спотворення біологічних показників води. При цьому фауна водних об'єктів змінюється: деякі організми гинуть, зменшується якісний і кількісний склад риби, в силу інтенсивного розмноження паразитуючих організмів посилюється захворюваність гідробіонтів.

Високий рівень вмісту фосфатів в господарсько-побутових стічних водах є проблемою не тільки сьогодення але й останнього десятиліття, протягом якого зростання вмісту фосфатів спостерігається з 6–8 мг/дм³ (показник 90-х років) до 20–25 мг/дм³, і саме такий високий показник був досягнутий в сьогоденні.

У своїй доповіді [7], Марія Шпанчик, представник Держводагенства, проінформувала громадськість про джерела надходження забруднювачів у водні об'єкти та їх вплив на водні ресурси. На прикладі басейну Дніпра продемонструвала дані високого забруднення фосфатами вод річки.

Директор Департаменту екологічного нагляду Київводоканалу Олександр Гуменюк зауважує, що 90% проб з Дніпра зафіксували перевищення вмісту забруднюючих речовин або показників фізико-хімічного стану поверхневих вод. Зокрема, в останні десятиріччя в стічних водах, що надходять на очисні споруди міста Києва, різко зросла кількість фосфатів. Якщо в середині 90-х років концентрація фосфатів у стічній воді становила 6–8 мг/л, то на сьогоднішній день вона сягає майже 30 мг/л при нормі 8 мг/л» [8].

Автори роботи [9] поділяють джерела надходження фосфатів у поверхневі води на дві категорії: точкові джерела (наприклад, промислові підприємства, очисні споруди підприємств житлово-комунального господарства) і дифузні джерела (наприклад, стоки із сільськогосподарських угідь). Основними джерелами надходження сполук фосфору у водойми є: атмосферні опади, поверхневий стік із забудованих територій, річковий стік, ерозія ґрунту, абразія (руйнування берега), донні відклади, дренажні води зрошувальних систем, притік фосфору із глибинних вод моря, а також в результаті азотфіксації і фотосинтезу гідробіонтів. Окрім того, вважають джерелами надходження фосфатів континентальне вивітрювання, добрива, тваринні відходи і пряме захоронення фосфатів [6].

Воду забруднюють і промислові підприємства та автомийки, які без будь-якого очищення зливають відходи в річку Дніпро, а також самі мешканці міста, що використовують миючі засоби, виготовлені на основі фосфатів, які є добривами для водної рослинності.

Доля фосфорорганічних речовин, які знаходяться до водних об'єктів за рахунок

використання у домашніх господарствах і на підприємствах мийних та чистильних засобів, що містять фосфор, складає не більше 9-17 % від вмісту фосфатів у цих засобах, або приблизно 0,05-0,11 кгР/чол. за рік. Тобто доля фосфорорганічних речовин в надходженні у водні об'єкти за рахунок використання мийних та чистячих засобів складає не більше 5-10 % від загальної кількості фосфору від життєдіяльності людини. Згідно даних [10] за рахунок використання миючих засобів надходження фосфору від населення складає близько 0,6 кгР/рік. Згідно даних СНіП середня кількість фосфатів (P_2O_5) у стічних водах на одного мешканця міста складає 1,2 кг/рік, а у перерахунку на фосфор – 0,52 кгР/рік. Тому на одного чоловіка винос фосфору з врахуванням використання детергентів складає приблизно 1,1 кгР/рік [11]. Тобто на одне прання припадає біля 30–60 грам фосфатів, в той час як законодавством передбачено лише 0,5 грама. В свою чергу 1 грам фосфатів призводить до утворення 5–10 кг синьо-зелених водоростей, які в спекотну пору розкладаючись виділяють у великих кількостях аміак, метан, сірководень, що негативно впливають на стан водних ресурсів.

Вирішити проблему може лише прийняття законодавчого акту, згідно з яким використання фосфатовмісних мийних засобів в Україні було б повністю заборонено.

Загальні умови скидання стічних вод будь-якої категорії у поверхневі водойми визначається народно-господарською значимістю та характером водокористування. Умови випуску промислових стічних вод регламентується відповідними нормативами.

Серед найнебезпечніших забруднювачів поверхневих вод особливе місце належить важким металам. Вони відносяться до найбільш розповсюджених і небезпечних забруднюючих речовин, які широко використовуються у багатьох промислових виробництвах і зі стічними водами

потрапляють до водойм та підземних водоносних горизонтів. Значна кількість цих сполук надходить також у воду з атмосферними опадами та через ґрунт

Важкі метали в поверхневих водах містяться в незначних кількостях, зазвичай менше 1 мг/дм³. Їхній вплив на живі організми різниться залежно від токсичності елемента, виду та фізіологічного стану живого організму, концентрації металу в навколишньому середовищі. Деякі важкі метали є незамінними мікроелементами, тоді як інші чинять переважно токсичну дію на живі організми. Небезпека, яку створює забруднення важкими металами, пов'язана з тим, що метали не розкладаються ні біологічно, ні хімічно та можуть акумулюватися біотою у великих кількостях [12].

Дослідження забруднення важкими металами поверхневих вод згідно з положеннями ВРД передбачають визначення концентрації розчинених форм металів у воді, масової частки у донних відкладах і в завислих речовинах [13]. В Україні, під час дослідження забруднення поверхневих вод важкими металами, зазвичай визначають валовий вміст металів у воді та донних відкладах. Під час дослідження вод із невисоким вмістом незабруднених важкими металами завислих речовин (< 20 мг/кг) значення концентрації розчинених форм збігається з валовим вмістом, але за значного вмісту металів у суспендованому стані ця різниця може сягати високих значень [14].

За даними річних звітів в період з 2018 по 2020 роки ПрАТ «АК «Київводоканал» було проведено дослідження, в результаті яких зроблено висновок, що найбільша кількість скиду важких металів стічними водами припадає на 2020 рік.

Важкі метали у промислових стоках знаходяться в іонному стані, тому для їх видалення використовують наступні принципи: переведення в малодисоційовані та важкорозчинні сполуки; фіксація на твердій фазі іонів, сепарація зміною фазового стану води; перерозподіл іонів у

рідкій фазі, а також рухливість іонів в електричних та магнітних полях.

Виділяють дві групи важких металів, різних за своїм екологічним значенням. До першої групи належать елементи, гранично-допустимі концентрації (ГДК) яких близькі до їх фонових значень у природних водах (залізо, марганець, стронцій). Друга група включає метали, ГДК яких значно перевищують реальні природні фонові значення. Це – мідь, свинець, цинк.

Важкі метали характеризуються різною токсичною дією по відношенню до живих організмів: низькою – Cu, Mn, Fe, Zn, Ni, Sr, Rb, Sc; середньою – Cr, Ag, Al; високою – Sb, As, Ba, Se; дуже високою – Be, Cd, Pb, Hg, Ti.

Токсичність водного середовища, забрудненого важкими металами, визначається не їх валовим вмістом, а передусім, їх фізико-хімічним складом. Найбільш токсичні вільні гідратовані іони металів, деякі неорганічні комплекси (в тому числі гідрокомплекси і металоорганічні сполуки, так звані продукти метилування). У разі групування металів у комплекси з природними розчиненими органічними речовинами, як правило, відбувається детоксикація металів. Це, очевидно, добре еволюційно відпрацьований захисний механізм гідроекосистем, що дає їм змогу відновлюватися у випадку природних катаклізм, які супроводжуються викидом у гідросферу важких металів [15].

Забруднення навколишнього середовища важкими металами небезпечно тому, що вони не руйнуються при застосуванні традиційних технологій їх знезараження, а лише переходять з однієї форми існування в іншу, наприклад, включаються до складу солей, оксидів, металоорганічних сполук. Можна охарактеризувати їх, як «вічні».

Негативний вплив іонів важких металів на живу природу полягає в наступному:

– біоаккумуляція та накопичення іонів важких металів в організмі порушує нормальне фізіологічне функціонування живих організмів та становить загрозу для їх життя;

– важкі метали проявляють токсичність навіть при низькій концентрації і можуть зберігати здатність негативного впливу протягом тривалого часу;

– іони важких металів володіють специфічними токсичними властивостями і являються стійкими забруднювачами з кумулятивною дією (деякі з 120 металів у водних розчинах утворюють синергетичні суміші, токсичні властивості яких перевищують аналогічні властивості окремих компонентів) [16].

Гальванічне виробництво є одним із найбільш поширених та небезпечних антропогенних забруднювачів навколишнього середовища. Це пов'язано з утворенням висококонцентрованих токсичних стічних вод, орієнтовний об'єм яких в Україні сягає понад 500 млн. м³ на рік [16]. Гальванічні стоки містять солі важких та кольорових металів, кислоти, луги, поверхнево-активні речовини. Джерелом забруднення природних та промислових стічних вод іонами важких металів є також хімічна, металургійна, машинобудівна, текстильна та інші галузі промисловості.

Оскільки вказані забруднювачі є токсичними та небезпечними для здоров'я та життя людини і тварин, то проблема очищення забруднених водних систем від них до нормативних показників є вкрай актуальною. Як показує аналіз існуючих на сьогодні технологій та різноманітних принципів очищення водних розчинів, що на даний час не існує універсальної ефективною технології видалення іонів важких металів з водного середовища. Це обумовлено широким діапазоном складу та концентрацій металевих і суміжних поліютантів в забруднених водах різного походження і, таким чином, виникненням найчастіше непереборних труднощів при

спробах застосувати суто типові, уніфіковані підходи до їх ефективного очищення [16].

Екологічна небезпека забруднення поверхневих вод фосфатами та важкими металами полягає не тільки у безпосередньому їх впливі на організм, але й у тім, що вони активно поглинаються фітопланктоном і далі по харчовому ланцюгу можуть потрапити до організму людини. Інтенсивність забруднення окремих складових біосфери показана на рис. 1.

Сьогодні запропонована велика кількість методів обробки води як від фосфатів, так і від іонів важких металів, всі вони мають свої переваги і недоліки.

Із всього різноманіття запропонованих методів очистки вод від фосфат-іонів найбільш розповсюдженим є традиційний *реагентні методи* [21]. Вони ґрунтуються на видаленні осадів фосфатів алюмінію і заліза. Одним з недоліків цього методу є те, що оптимальну дозу коагулянту необхідно знаходити для кожного складу води окремо. Крім того, в процесі очистки відбувається вторинне забруднення води іонами заліза, алюмінію, хлоридів і сульфатів. Всі ці фактори ускладнюють подальшу доочистку води і збільшують собівартість процесу.

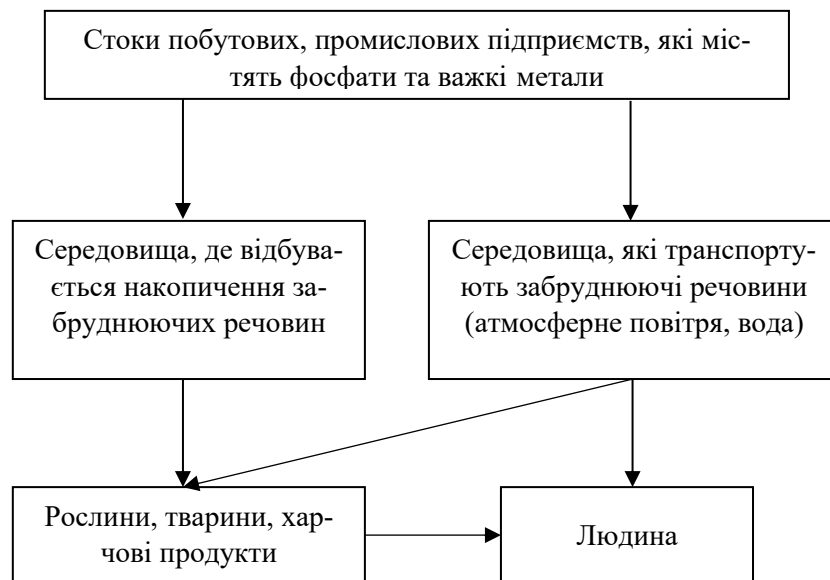


Рис. 1. Інтенсивність забруднення окремих складових біосфери

Fig. 1. The intensity of pollution of individual components of the biosphere

Хімічні методи із застосуванням неорганічних реагентів є дієвими для видалення сполук фосфору зі стічних вод. При видаленні сполук фосфору з міських стічних вод, найбільш ефективним є реагент – сірчаноокислий алюміній $Al_2(SO_4)_3$ [22]. Застосування неорганічних реагентів для видалення сполук фосфору призводить до підкислення води, потребує значних експлуатаційних витрат на забезпечення функціонування розчинних, витратних баків і дозуючого обладнання в реагентному господарстві, та

є економічно невиправданим при малих концентраціях сполук фосфору.

В технологіях водоочистки від фосфору найчастіше використовують *біологічний метод* [23].

Для ефективного очищення міських стічних вод від фосфатів їх обробку проводять послідовно в аноксидних (анаеробних) й аеробних біореакторах. Послідовна обробка стічних вод в анаеробних, аеробних біореакторах із мобілізацією мікроорганізмів на полімерних носіях дозволяє досягти високого ступеня очищення води від сполук фосфору – понад 70%

при обробці стічної води протягом 3 годин в анаеробних умовах і 4 годин в аеробних умовах [23]. Процеси дефосфатації при біологічному очищенні стічних вод відбуваються за рахунок двох груп бактерій: факультативних в анаеробних умовах і строгих аеробів в аеробних умовах. Основними в процесах дефосфатації стічних вод є бактерії родів: *Aeromonas*, *Citrobacter*, *Proteus*, *Acinetobacter*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Moraxella*, *Escherichia*.

Специфіка негативного впливу синтетичних детергентів на процеси біологічного очищення стічних вод від сполук фосфору диктується типом активного мулу в залежності від навантаження на нього за органічними забрудненнями, технологічними режимами та параметрами роботи біореакторів.

Біологічне дефосфатування має великі переваги перед фізико-хімічним, так як не вимагає для його здійснення будь-яких хімічних реагентів і тому являється перспективним способом обробки стічних вод, які містять фосфор. Недоліком цього методу є складність і тривалість процесу. Крім того, його застосування обмежується високими капітальними і експлуатаційними витратами.

Останнім часом у процесах очистки води застосовують *мембранні методи* [24]. Мембранні системи представляють собою комплекс, що складається з напівпроникних мембран, які відділяють фільтрат від розчину, що очищується; мембрана пропускає під тиском розчинник і затримує забруднюючі розчинені речовини. Серед мембранних методів використовують ультрафільтрацію і зворотний осмос. Недоліками цих методів є те, що вони потребують використання дорогих напівпроникних мембран, які потребують спеціальної підготовки розчинів перед використанням для запобігання погіршення селективності мембран. Крім того, в процесі фільтрування утворюються концентрати, які досить проблематично утилізувати.

В роботі [16] досліджено вплив технологічних параметрів на процес сорбції іонів важких металів, а саме купруму, нікелю, мангану, кобальту та хрому, із забруднених водних систем на природному та модифікованому сапоніті та визначено оптимальні умови проведення процесу. Порівняно ефективність сорбційного вилучення поллютанту з водного середовища природними, кислотно- та кислотноосновноактивованими бентаноїдами на прикладі Ташківського родовища. Запропоновано механізм адсорбційної взаємодії іонів металів з сапонітовим сорбентом, опираючись на експериментально виявлені зміни фізичних та структурних характеристик мінералу в результаті його модифікування та фізико-хімічних показників очищуваних водних систем. А саме – сорбція на природному мінералі носить фізичний характер, а модифікування сапоніту мінеральними кислотами та основами змінює його на іонообмінний.

З позиції вирішення інженерних задач при розробці технологічних схем, методи видалення з води іонів важких металів конкретизуються за характером сил впливу на домішки: хімічні методи, фізико-хімічні методи та фізичні методи.

Хімічні методи засновані на дії, на домішки об'ємних сил іонного і іонномолекулярного впливу, що викликають структурно-хімічні зміни в водній системі (обробка реагентами, окисниками, комплексоутворювачами, осаджувачами і нейтралізують агентами, іонний обмін).

Фізико-хімічні методи засновані на дії на водну систему зовнішніх фізичних силових полів (акустичного, електричного, електромагнітного, теплового), що викликають структурно-хімічні зміни в системі (електрокоагуляція, електрофорез, магнітна і ультразвукова обробка, виморожування і ін.).

Фізичні методи засновані на дії на водну систему зовнішніх фізичних сил (сили тиску, тепловий вплив) або внутрішніх поверхневих молекулярних сил, що призводять до видалення домішок без

структурно хімічних змін в системі (гіпєрфільтрація, вакуумна відгонка, коагуляція, флокуляція, адсорбція, термічна відгонка). За способом очищення методи обробки можна об'єднати в групи: реагентні, сорбційні, електрохімічні, іонообмінні, гальванокоагуляція.

Основним методом видалення іонів важких металів із стічних вод вважається реагентний метод, який ґрунтується на нейтралізації та осадженні металів у формі гідроксидів з подальшим утворенням мінеральних шламів. Як зазначається в роботі [21] утилізація шламів, які неминуче утворюються при реагентній очистці стічних вод є серйозною проблемою та недоліком методу. В зв'язку з цим необхідний новий підхід до застосування даного методу, який буде засновано на фізико-хімічному аналізі ряду раніше неврахованих факторів. Крім того авторами [21] розглянуто вплив водневого показника середовища на ефективність видалення важких металів та наведено результати, які підтверджують, що осадження гідроксидів важких металів в одному інтервалі рН практично неможливе. Як вирішення проблеми запропоновано збільшити кількість потоків (до чотирьох) в залежності від значень рН.

У тих випадках, коли стічні води містять речовини, які легко відновлюються, використовуються методи відновного очищення. Ці методи часто застосовуються для видалення із стічних вод сполук хрому, ртуті, миш'яку, заліза.

Реагентні методи видалення з води заліза використовують при низьких значеннях рН, високій окислюваності, нестабільності води. При цьому для сірчанокислового або карбонатного заліза, або комплексних залізорганічних з'єднань, рекомендуються наступні методи: при концентрації до 10 і перманганатній окислюваності до 15 мгО/дм³ – фільтрування через модифіковану засипку; при концентрації 15 і перманганатній окислюваності до 15 мгО/дм³ – спрощена аерація, обробка муловим окислювачем і фільтрування через зернисту засипку великої брудомісткості;

при концентрації понад 10 і перманганатній окислюваності понад 15 мгО/дм³ – попереднє вапнування з коагулюванням або напірна флоатція і фільтруванням, або вапнування з коагулюванням або відстоювання в тонкому шарі і фільтрування; при такій же якості вихідної води та продуктивності установки знезалізнення до 1000 м/добу – електрокоагуляція з барботуванням, відстоювання в тонкому шарі і фільтрування [21].

Процес *іонного обміну* використовують для очищення стічних вод від багатьох органічних і неорганічних сполук, а також від катіонів кольорових металів. При хімічному очищенні стоків від катіонів кольорових металів за допомогою подачі вапна або їдкового натру і осадження у вигляді гідратів оксидів не завжди вдається очистити стоки повністю. Крім того, осадження гідратів оксидів вимагає суворого дотримання визначених значень рН стоків. Недоліками хімічного способу очищення стоків є значні витрати вапна і великі обсяги отриманих осадів гідратів оксидів металів. Використання більш досконалих процесів іонного обміну дозволяє практично повністю виділити зі стічних вод катіони кольорових металів та утилізувати отримані метали [22].

Особливістю іонообмінного методу очищення стічних вод є можливість очищення до будь-якого ступеня та утилізація цінних компонентів, що виділяються зі стічних вод.

Найбільш розповсюдженого застосування при іонному обміні одержали синтетичні іонообмінні нерозчинні у воді смоли – іоніти (катіоніти й аніоніти). Катіоніти – іоніти, у яких протиіони мають кислотний характер, тобто обмінюють іони водню на інші катіони. Аніоніти – іоніти, у яких протиіони мають лужний характер, тобто обмінюють гідроксильні іони луґу або аніони солей на інші аніони [22].

Іонообмінне очищення ціаністих стоків дозволяє утилізувати кольорові та благородні метали у вигляді товарної продукції. Для вилучення благородних

металів і очищення стоків їх спершу пропускають через фільтри з активованим вугіллям. Фільтрат вугільних фільтрів після вилучення золота і срібла подається в іонітові фільтри для вилучення міді та цинку.

У процесах водоочистки використовують природні і синтетичні іоніти, найбільше практичне застосування знайшли синтетичні іонообмінні смоли [22].

Цей метод широко застосовується в промисловості як на Україні, так і за кордоном для водопідготовки, вилучення радіоактивних елементів з вод і рудних пульп та ін.

При *електричному методі* очищення стічних вод відбувається або руйнування шкідливих речовин окисненням їх на аноді, або вилучення металів зі стічних вод відкладенням їх на електродах. Електрохімічне анодне окиснення стоків дозволяє поряд із зневодненням здійснити регенерацію цінних компонентів.

Електрохімічний метод окиснення часто застосовується в поєднанні з електролітичною флотацією гідрату оксиду міді та інших металів. Так, наприклад, сполуки шестивалентного хрому високотоксичні, їхнє знешкодження здійснюють у дві стадії. Спочатку Cr^{6+} відновлюють до Cr^{3+} , а потім виконують осадження тривалентного хрому у вигляді гідроксиду. Як відновники іонів Cr^{6+} до Cr^{3+} використовують сірчистий газ, сульфід і бісульфід натрію, сірчаноокисле залізо.

Метод електрокоагуляційного очищення стічних вод від хрому полягає у відновленні шестивалентного хрому до тривалентного в процесі електролізу оброблюваної води з використанням сталевих електродів. Процес очищення здійснюється таким чином: вода через завантажувальний карман надходить у міжелектродний простір ванни-коагулятора, футерованої вінілпластом. Блок електродів являє собою набір сталевих пластин, зібраних у вигляді пакетів. Електроди через один підключаються до позитивної і негативної шин джерела постійного струму (напругою 6-12 В); тривалість обробки

складає 15 – 20 хв. За допомогою цього методу можна вилучати катіони міді, нікелю, цинку, свинцю та інших металів. Вилучення міді здійснюється способом електролізу, при цьому мідь виділяється на мідному катоді, а анод виготовляється з графіту. На катоді осаджується 60–70 % міді, а інша частина випадає у ванні в осад у вигляді $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ або CuCN . Електрохімічний метод слід застосовувати при концентрації ціанідів у стічних водах не менше 200 мг/л. Електрохімічний метод вимагає великих витрат електроенергії, що обмежує його застосування [19].

Дослідження по електрохімічній очищення води розвивалися в трьох основних напрямках: електродіаліз, електрофільтрування і електроліз.

Для глибокого очищення стічних вод від розчинних органічних і неорганічних забруднюючих речовин, в тому числі і від іонів важких металів, використовують метод *сорбції*, ефективність якого коливається від 80% до 99,5% в залежності від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбуючої поверхні, структури і властивостей забруднюючих речовин тощо [24]. Воду, що очищається пропускають через фільтр, завантажений сорбентом (динамічна адсорбція), або просто додають в неї подрібнений сорбент, а після його насичення забруднюючими речовинами відокремлюють сорбент від очищеної води відстоюванням або фільтрацією (статична адсорбція). Як адсорбенти застосовують синтетичні сорбенти (активне вугілля, вуглецеві волокнисті матеріали, відходи виробництв і ін.) та сорбенти природного походження (глинисті породи, діатоміти, туфи та ін.). Цей метод знайшов широке застосування для доочищення стічних вод від іонів важких металів на Україні і за кордоном, він має свої переваги і недоліки. Основні труднощі при застосуванні сорбційної очистки стічних вод – це десорбція забруднень.

Сорбційні методи використовують для видалення розчинених домішок, як кінцеву стадію після механічного або більш

дешевого методу очистки. Одним із найпоширеніших сорбентів є активоване вугілля. Його використовують в якості фільтруючого завантаження, або вводять у порошкоподібному вигляді. Для постійної сорбційної обробки води використовують гранульоване вугілля, яке можна регенерувати. Також застосовують сорбенти природного, та штучного походження. Найбільш поширеними є фосфати металів, таких, як цирконій, хром, титан, залізо, торій, неорганічні іоніти [24].

Гальванокоагуляційний метод [25] очищення стічних вод від іонів важких металів, заснований на обробці води в полі безлічі короткозамкнених гальванопар. Цей метод базується на виникненні коротко замкнутої гальванопари між елементами з різними електрохімічними потенціалами. Гальванокоагуляція вже використовується на деяких виробництвах. Запропоноване завантаження, в якому буде виникати процес гальванокоагуляції, складається з матеріалів які, в основному, використовують на виробництвах. Це зерна активованого вугілля, які у процесі гальванокоагуляції виступають в якості одного з елементів гальванопари та метал. Механізм процесу гальванокоагуляції відбувається під час контакту забруднених стічних вод з завантаженням. Цей процес відбувається на основі явища взаємодії речовин з різними електрохімічними потенціалами у електропровідному середовищі. Речовини створюють короткозамкнену гальванопару, в який в якості аноду виступає речовина з меншим електрохімічним потенціалом відносно до другої речовини – катоду.

Через фільтр, який складається з пористого катоду, тобто активованого вугілля, з магнієвим анодом пропускається потік води, що необхідно очищувати. При проходженні води через пористе завантаження частки анодної речовини – магнію, стикаються з поверхнею активованого вугілля та розряджаються на ньому, відбувається електрохімічне окислення магнію. Процес у гальванічного кола можна

представити наступною схемою: Анод – електроліт – катод, тобто Mg^{2+} – розчин Me^+ – активоване вугілля. Принципові його переваги перед традиційними реагентними очевидні: значне скорочення, або повна відмова, від використання хімічних реагентів; помітне зниження, а не підвищення солемісту і жорсткості в обробленій воді; незначне споживання електроенергії; хороша водовіддача осаду [25].

Для зменшення потрапляння в організм людини токсичних речовин і їх негативної дії необхідно постійно проводити моніторинг вод сільськогосподарського призначення на вміст фосфатів та солей важких металів, вживаючи заходів щодо зменшення їх потрапляння у природні водойми, а також систематично інформувати населення через засоби масової інформації про стан водних ресурсів у даному регіоні.

Враховуючи розповсюдженість фосфатів та важких металів у навколишньому середовищі, а також специфіку їх впливу, нелегким є дослідження питань міграції та трансформації цих сполук в екосистемах різного рівня, що і стало метою наших досліджень. Подальша екологічна оцінка забруднення довкілля фосфатами та солями важких металів, а також природоохоронні заходи щодо його запобігання, повинна здійснювати за схемою (рис. 2).

ВИСНОВКИ

Погіршення екологічного стану довкілля є однією з основних проблем сталого розвитку країни. В першу чергу ця проблема стосується стану природної води, якість якої постійно погіршується. Основними забруднювачами природних вод є важкі метали, сполуки фосфору. При потрапленні вони обумовлюють розвиток ряду надзвичайно негативних процесів. Основними причинами потрапляння даних речовин у поверхневі водойми є недосконалість систем очистки стічних вод та абсолютно безконтрольне

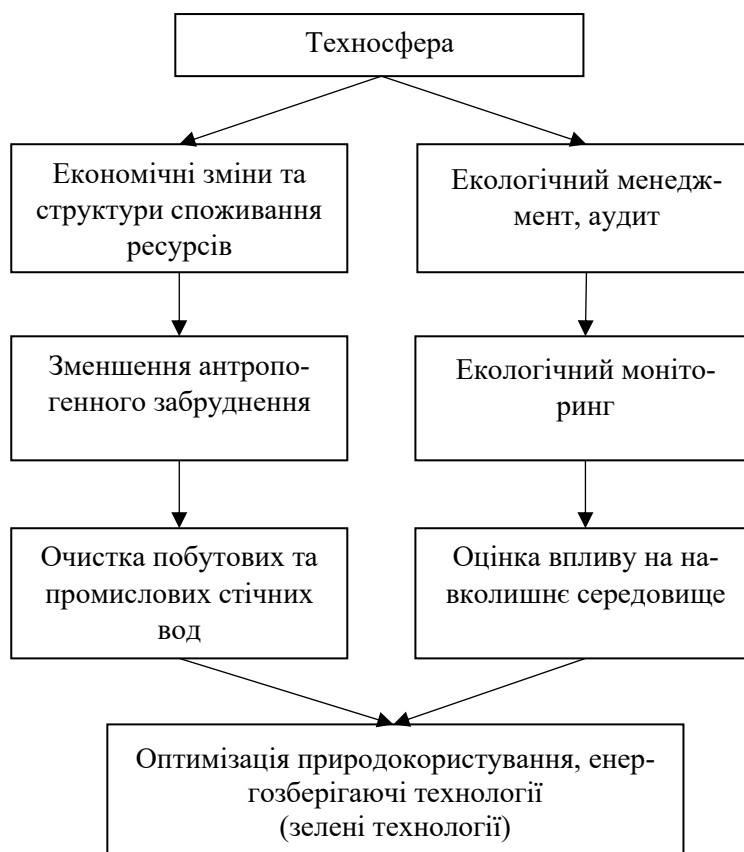


Рис. 2. Схема зниження рівня забруднення поверхневих вод фосфатами та важкими металами
Fig. 2. Scheme for reducing the level of surface water pollution by phosphates and heavy metals

використання синтетичних миючих засобів з великою часткою сполук фосфору в їх складі, які дуже повільно розкладаються в навколишньому середовищі і, накопичуючись у водоймах, спричиняють бурхливий ріст водоростей та інші негативні явища.

Для вирішення проблеми забруднення поверхневих вод фосфатами та важкими металами в першу чергу необхідний підхід, який буде передбачати внесення змін до Правил охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами, приведення їх у відповідність Водному кодексу України (ВКУ). У ВКУ передбачається встановлення ГДС речовин, виходячи з вимог дотримання екологічних нормативів якості води. Потрібно внести відповідні зміни до Правил охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами. Аналогічний підхід реалізовано в країнах ЄС, де Водна директива передбачає додержання Стандартів якості до-

вкілля (СЯД), які є аналогами екологічних нормативів в Україні. На жаль, на теперішній час екологічні нормативи в Україні не встановлені. Тому необхідно попередні дослідження з метою встановлення екологічних нормативів якості води. Екологічні нормативи якості води можуть бути розроблені, базуючись на методиці екологічної класифікації поверхневих вод.

ЛІТЕРАТУРА

1. Про затвердження Загальнодержавної цільової програми розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпро на період до 2021 року [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ips.ligazakon.net/document/JF7E800V>. – Дата звернення: 18.01.2022.
2. Адаменко О. М. Екологічна безпека гідросфери регіонів, очищення стічних вод та утилізація шламів водоочищення / О. М. Адаменко, Л. І. Челядін, В. Л. Челядін, М. Р. Скробач // Екотехнології і ресурсозбереження. К.: 2007. № 6. С. 68-73.

3. **Пашков А. П.** Екологічна безпека, 2011. №4. С. 10-16.
4. **ДСанПіН 2.2.4-171-10** (ДСанПіН 2.2.4-400-10). Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: затверджено Наказом Міністерства охорони здоров'я України № 400 від 12.05.2010 [Електронний ресурс]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>. Дата звернення: 18.06.2021.
5. **Ruttenberg K. C.** The Global Phosphorus Cycle / K. C. Ruttenberg // *Treatise on Geochemistry*. 2003. Vol. 8. P. 585-633.
6. **Прокопчук О. І.** Фосфати у водних екосистемах / О. І. Прокопчук, В. В. Грубінко // *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол.*, 2013. №3 (56). С.78-85.
7. **Про фосфати, фосфонати та проблеми забруднення водойм в Україні** [Електронний ресурс]. URL: <https://www.davr.gov.ua/news/pro-fosfati-fosfonati-ta-problemi-zabrudnennya-vodojm-v-ukraini>. Дата звернення: 18.01.2022.
8. **Київводоканал** розпочинає акцію «Стоп фосфати» [Електронний ресурс]. URL: <https://bit.ly/35kbtb5>. Дата звернення: 18.01.2022.
9. **Dils R.** Phosphorus in the environment – why should recovery be a policy issue? / R. Dils, S. Leaf, R. Robinson, N. Sweet / *Environment Agency*. CEEP 12-13 March 2001 [Електронний ресурс]. URL: <http://www.nhm.ac.uk/researchcuration/projects/phosphate-recovery/Nordwijkerhout/Sweet0204.doc>.
10. **Кондратьєва К. Я.** Еволюція круговороту фосфора і евтрофікування природних вод. / К. Я. Кондратьєва // *Л.: Наука*, 1988. 204 с.
11. **ДБН В.2.5-74:2013** Водопостачання. Основні положення проектування [Електронний ресурс]. URL: <http://kbu.org.ua/assets/app/documents/dbn2/101.1.%20ДБН%20В.2.5-74~2013.%20Водопостачання.%20Зовнішні%20мережі.pdf>. Дата звернення: 18.01.2022.
12. **Васенко О. Г.** Дослідження вмісту важких металів у воді р. Дунай в межах України / О.Г. Васенко, А.Ю. Мельников // *Екологічна безпека*, 2017. № 2/2017(24). С. 64-69.
13. **Joint Danube Survey.** A comprehensive Analysis of Danube Water Quality, Final scientific report / Liska I., Wagner F., Sengl M., Deutsch K., Slobodnik // J. (ed.) ICPDR, Vienna, Austria, 2015.
14. **Мельников А. Ю.** Особливості моніторингу забруднення важкими металами складових екосистеми р. Дунай в межах України / А. Ю. Мельников // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: зб. наук. статей XV Міжнар. наук.-практ. конф., м. Харків, 9–13 вересня 2019 р.* С. 224-226.
15. **Коваль В. В.** Динаміка забруднення вод сільськогосподарського призначення важкими металами / Коваль В. В., Кучерявий С. О., Наталочка В. О., Нечитайло В. М., Фесенко О. Г. // *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. 2014. № 2. С. 58-62.
16. **Співак В. В.** Адсорбція іонів важких металів природними та модифікованими бентаноїдами / В. В. Співак, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова // *Вісник ЗПІ*, 2010. №11. С. 118-129.
17. **Хенце М.** Очистка сточних вод / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Ясен, Э. Арван. М.: Мир, 2009. 480 с.
18. **Кривець Г. В.** Очистка стічних вод від фосфоровмісних поллютантів / Г. В. Кривець, І. М. Астрелін, О. С. Федоров // *Праці Одеського політехнічного університету*, 2013. Вип. 3(42). С. 278-280.
19. **Grady C. L.** Biological wastewater treatment / C. L. Grady Jr, G. T. Daigger, N. G. Love, C. D. Fillipe // *CRC press.*, 2011. 962 p.
20. **Baker R. W.** Membrane technology and applications / R. W. Baker // *WILEY*, Third ed, 2012. 588 p.
21. **Святохіна В. П.** Расчет рН осаждения гидроксидов тяжелых металлов / Святохіна В. П., Исаева О. Ю., Шамуратова А. С, Пестриков С. В., Красногорская Н. Н. // *Башкирский химический журнал*. 2001. Т. 8. №4. С. 24-25.
22. **Долина Л. Ф.** Проектирование и расчет сооружений и установок для физикохимической очистки производственных сточных вод: Учебное пособие. Д.: Континент, 2004. 127 с.
23. **Пляцук, Л. Д.** Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л. Д. Пляцук, О. С. Мельник // *Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки*. 2008. №2. С. 116-121.
24. **Волошкіна О. С.** Закономірності міграції солей важких металів через активоване вугілля в природних фільтрах / Волошкіна О. С., Василенко Л. О., Березницька Ю. О // *Екологічна безпека та природокористування збірник наукових праць*. 2015. №20. С.45-48.

25. **Василенко О. А.** Гальванокоагуляція як універсальний метод очищення стічних вод від іонів важких металів / О. А. Василенко, Л. О. Василенко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2017. Вип. 28. С. 48-52.

REFERENCES

1. **Verkhovna Rada of Ukraine (2012).** On approval of the National target program for the development of water management and environmental rehabilitation of the Dnieper river basin for the period up to 2021. *Liga 360*. Retrieved from <https://ips.ligazakon.net/document/JF7E800V>. [in Ukrainian]

2. **Adamenko, O. M., Chelyadin, L. I., Chelyadin, V. L., Skrobach, M. R., & Adamenko, O. M. (2007).** Ecological safety of the hydrosphere of regions, wastewater treatment and utilization of water treatment sludges. *Ecotechnologies and resource conservation*, 6, С. 68-73.

3. **Pashkov A. P. (2011).** *Environmental safety (Ukraine)*, 4.10-16.

4. **Ministry of Health of Ukraine (2010).** *Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption*. DSanPiN 2.2.4-171-10. Retrieved from <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text> [in Ukrainian].

5. **Ruttenberg K. C. (2003).** The Global Phosphorus Cycle. *Treatise on Geochemistry*, 8. 585-633.

6. **Prokopchuk O. I., Grubinko V. V. (2013).** Phosphates in aquatic ecosystems. *Science. zap. Ternopil. nat. ped. un-tu*, 3(56). 78-85.

7. **State Agency of Water Resources of Ukraine (2019).** *On phosphates, phosphonates and problems of water pollution in Ukraine*. Retrieved from <https://www.davr.gov.ua/news/pro-fosfati-fosfonati-ta-problemi-zabrudnennya-vodojmv-ukraini>. [in Ukrainian]

8. **PJSC "AK Kyivvodokanal" (2019).** *Kyivvodokanal launches "Stop Phosphates" campaign*. Retrieved from <https://bit.ly/35kbtb5> [in Ukrainian]

9. **Dils R., Leaf S., Robinson R., & Sweet N. (1998).** Phosphorus in the environment - why should recovery be a policy issue? *Environment Agency* Retrieved from [\[/phosphate-recovery/Nordwijkerhout/Sweet0204.doc\]\(#\)](http://www.nhm.ac.uk/researchcuration/projects</p></div><div data-bbox=)

10. **Kondratieva, K. Ya. (1998).** *Evolution of the phosphorus cycle and eutrophication of natural waters*, 204 p.

11. **Ministry of Regional Development, Construction and Housing of Ukraine (2013)** *Water supply. Basic design provisions: DBN B.2.5-74:2013*. Retrieved from <http://kbu.org.ua/assets/app/documents/dbn2/101.1.%20DBN%20V.2.574~2013.%20Vodopostachannia.%20Zovnishni%20merezhi.pdf>.

12. **Vasenko, O. G., & Melnikov, A. Yu (2017).** Investigation of the content of heavy metals in the water of the Danube River within Ukraine. *Environmental Safety*, 2 (24), 64–69.

13. **Liška I., Wagner F., Sengl M., Deutsch K., & Slobodník J. (2015).** *Joint Danube Survey 3. A comprehensive Analysis of Danube Water Quality, Final scientific report*. Retrieved from http://www.danubesurvey.org/jds3/jds3-files/nodes/documents/jds3_final_scientific_report_1.pdf

14. **Melnikov, A. Yu. (2019).** Peculiarities of heavy metal pollution monitoring of the Danube ecosystem components within Ukraine. *Environmental safety: problems and solutions: Coll. Science. Articles XV International. scientific-practical Conf.*, 224–226.

15. **Koval, V. V., Kucheryavy, S. O., Natalochka, V. O., Nechitaylo, V. M., & Fesenko, O. G. (2014).** Dynamics of agricultural water pollution by heavy metals. *Bulletin of the Poltava State Agrarian Academy*, 2, 58-62.

16. **Singer, V. V., Astrelin, I. M., & Tolstopalova, N. M. (2010).** Adsorption of heavy metal ions by natural and modified benthanides. *Visnyk ZPI*, 11. 118-129.

17. **Henze, M., & Armoes, M. (2009).** *Wastewater treatment*, 480.

18. **Krymets, G. V., Astrelin, I. M., & Fedorov, O. S. (2013).** Purification of wastewater from phosphorus-containing pollutants. *Proceedings of Odessa Polytechnic University*, 3(42). 278-280.

19. **Grady, C. L., Daigger, G. T., Love, N. G., & Fillipe, C. D. (2011).** Biological wastewater treatment. *CRC press.*, 962.

20. **Baker, R. W. (2012).** Membrane technology and applications. *WILEY*, 588.

21. **Svyatokhina, V. P., Isaeva, O. Y., Shamuratova, A. S., Pestrikov, S. V., & Krasnogorskaya, N. N. (2001).** Calculation of

pH of precipitation of heavy metal hydroxides. *Bashkir Chemical Journal*, 4. 24-25.

22. **Valley, L. F. (2004).** *Design and calculation of facilities and installations for physicochemical treatment of industrial wastewater: A textbook*, 127.

23. **Pliatsuk, L. D., & Melnyk, O. S. (2008).** Analysis of galvanic effluent treatment technologies in Ukraine. *Bulletin of Sumy State University. Technical Sciences Series.*, 2. 116-121.

24. **Voloshkina, O. S., Vasylenko, L. O., Bereznytska, Y. O. (2015).** Regularities of migration of heavy metal salts through activated carbon in natural filters. *Ecological safety and nature management collection of scientific works*, 20. 45-48.

25. **Vasylenko, O. A., & Vasylenko, L. O. (2017).** Galvanocoagulation as a universal method of wastewater treatment from heavy metal ions. *Problems of water supply, drainage and hydraulics*, 28. 48-52.

Pollution of surface waters with phosphates and heavy metals

*Lesya Vasylenko, Yuliia Bereznytska, Marina Kravchenko,
Oleksandr Shevchenko, Tetiana Tsema*

Abstract. It is substantiated that the current ecological state of the surface waters of Ukraine is characterized by very dirty. The research results indicate that insufficiently treated wastewater enters surface sources. The main pollutants include phosphates as a constituent of detergents, washout of phosphate fertilizers and pesticides from agricultural communities, and industrial effluents containing heavy metals. The analysis of modern data on the sources and intensity of entry, content, transformation and influence of phosphates and heavy metals on aquatic organisms and surface water bodies was carried out. It is emphasized that an excess of phosphorus compounds leads to the development of eutrophication in water bodies. It is shown that heavy metals belong to the group of the most dangerous toxic substances entering aquatic ecosystems, mainly as a result of technogenic action. In terms of toxicity, they are second only to pesticides. Unlike organic pollution, heavy metals are elements that do not undergo destruction in the aquatic ecosystem, but are only distributed among its components. A scheme of the intensity of pollution of individual components of the biosphere is given. Modern methods of water treatment both from phosphates and from heavy metal ions, which have their own advantages and disadvantages, are considered. A scheme for reducing the level of pollution of surface waters with phosphates and heavy metals is given.

Keywords: surface water, phosphates, heavy metals, wastewater, treatment, treatment methods

Стаття надійшла до редакції 27.01.2022